

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168028

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C07C 57/145
H01G 9/038
H01G 9/035
H01M 6/16
H01M 10/40

(21)Application number : 08-329479

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 10.12.1996

(72)Inventor : WATANABE MASAYOSHI
IDA KAZUHIKO
UE MAKOTO

(54) NORMAL TEMPERATURE-MELTING SALT AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a normal temperature-melting salt, not corroding, maintaining stability in a melted state at a normal temperature, useful for an electrolyte for an electrochemical device and a medium for electroplating, by mixing an aliphatic ammonium hydrogen maleate with a lithium salt.

SOLUTION: This normal temperature-melting salt having characteristics of an electrolyte high in ionic conductivity especially in a low-temperature range is obtained by mixing 1mol of an aliphatic ammonium hydrogen maleate comprising a conjugated anion of maleic acid, an aliphatic quaternary ammonium cation (e.g. methyltriethylammonium) with 0.1-10mol of a lithium salt [e.g. lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]. The normal temperature-melting salt is useful, for example, for an electrolyte for driving an electrolytic capacitor, is reacted with a defective part occurred during the use of an anode foil to form an oxidative coated film and to repair the part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168028

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C	57/145	C 0 7 C 57/145
H 0 1 G	9/038	H 0 1 M 6/16 A
	9/035	10/40 A
H 0 1 M	6/16	H 0 1 G 9/00 3 0 1 D
	10/40	9/02 3 1 1
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)		

(21) 出願番号	特願平8-329479	(71) 出願人	000003968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月10日	(72) 発明者	渡辺 正義 神奈川県横浜市西区老松町30-3-401
		(72) 発明者	井田 和彦 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	宇恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 常温溶融塩及びそれを用いた電気化学的デバイス

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池、電解コンデンサ等の電気化学的デバイスの電解質及び電気メッキ等の媒体として利用できる常温溶融塩で、低温域でも安定な液体となり、長期に亘って高いイオン伝導率を維持することができる電解質である常温溶融塩及びそれを用いた電気化学的デバイスを提供すること。

【解決手段】 マレイン酸の四級アンモニウム塩とリチウム塩を混合してなる常温溶融塩、及び電解質として該常温溶融塩を使用した電気化学的デバイス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩と、リチウム塩を混合してなる常温溶融塩。

【請求項2】 マレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩のアンモニウム基の置換基の総炭素数が4～16である請求項1に記載の常温溶融塩。

【請求項3】 リチウム塩が、ビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、トリス(トリフロロメチルスルホニル)炭素酸リチウムより選ばれた少なくとも1種である請求項1又は2に記載の常温溶融塩。

【請求項4】 マレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩とリチウム塩との比が1:0.1～10(モル比)であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の常温溶融塩。

【請求項5】 電解質として、マレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩とリチウム塩を混合してなる常温溶融塩を使用することを特徴とする電気化学的デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイスの電解質及び電解合成や電気メッキ用の媒体等として利用することができる常温溶融塩に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイスの電解質としては、液体である溶媒(例えばガンマブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等)にイオノゲンとしてイオン性化合物(例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム等)を溶解した電解液が使用されている。しかし、電解液は溶媒が揮発しやすく、長期間の信頼性に欠けるという欠点を有している。

【0003】そこで、電解質として、溶媒を用いない常温溶融塩の応用が提案されている(例えば、小浦ら、J. Electrochem. Soc., 140巻、602頁、1993年)。常温溶融塩としては、N-ブチルピリジニウムやN-エチル-N'-メチルイミダゾリウムなどの芳香族四級アンモニウムのハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体(高橋、電気化学、59巻、14頁、1991年)や、2種以上のリチウム塩の混合物(C. A. Angellら、Nature, 362巻、137頁、1993年)などが知られている。しかしながら、前者の錯体はハロゲン化物イオンによる腐食性に問題があり、後者は熱力学的に不安定な過冷却液

体であり、経時的に固化するという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は腐食性がなく、常温(25℃)にて溶融した状態を安定に保ち、且つ広い温度範囲を有し、特に低温域でも高いイオン伝導性を持つ電解質の性質を有する常温溶融塩を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、マレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩と、リチウム塩を混合してなる常温溶融塩及びそれを用いた電気化学的デバイスを提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に使用するマレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩はマレイン酸の共役陰イオンと脂肪酸四級アンモニウム陽イオンとから成る。脂肪酸四級アンモニウム陽イオンとしては、四つのアルキル基の総炭素数が4～16のテトラアルキルアンモニウム、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、メチルトリブチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウムなどを例示することができる。これらの中で好ましいのはメチルトリエチルアンモニウム、メチルトリブチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウムなどの非対称テトラアルキルアンモニウムである。

【0007】本発明に使用するマレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩の具体例を挙げればマレイン酸水素メチルトリエチルアンモニウム塩、マレイン酸水素テトラエチルアンモニウム塩、マレイン酸水素デシルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。これらマレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩は通常単独で用いられる。

【0008】本発明に使用するリチウム塩としては、有機酸のリチウム塩〔例えば、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、ビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、トリス(トリフロロメチルスルホニル)炭素酸リチウムなど〕及び無機酸のリチウム塩〔例えば、 LiNO_3 、 LiSCN 、 LiClO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 など〕を例示することができる。これらの中で好ましいのは、ビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、トリス(トリフロロメチルスルホニル)炭素酸リチウムであり、特にビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド酸リチウムなどの有機酸のリチウム塩が好ましい。

【0009】本発明の常温溶融塩は、上記の一種以上のマレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩と一種以上のリチウム塩を適当な混合比で混ぜることにより得られる

が、その混合比は混合する塩の種類により決まり、溶解後、室温に冷却しても固化しない混合比である。一般的には、マレイン酸水素脂肪酸四級アンモニウム塩1モルに対し、リチウム塩は、0.1~10モルの割合で用いられる。本発明の常温熔融塩は溶媒を含んでいないため、高温中で外部に揮発したりすることがなく、また、常温にて熔融した状態を安定に保つと同時に低温域でも安定な液体となるため、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイスの長期間の信頼性に耐える温度特性に優れた電解質、及び電解合成や電気メッキ用の媒体として使用できる。特に本発明の常温熔融塩を電解質として用いた電気化学的デバイスは、従来の液体の電解質（電解液）の問題点を解決するものとして非常に期待されている。例えば電解コンデンサ駆動用の電解質としてとして使用する場合は、アルミニウム箔などの弁作用金属の表面に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜を形成して陽極箔とし、これに対向する陰極箔との間に電解紙などのセパレーターを介在させてこれらを積層、又は巻回型とした素子において、該陽極箔と陰極箔との間に本発明の常温熔融塩を介在させるものが挙げられる。このような用途の場合には、この常温熔融塩は、特に固体、液体のいずれの状態でも電気伝導性を有するのが好ましく、陽極箔状の使用中等に生じた欠陥部分に作用して酸化皮膜を形成して補う性質を有するものである。

【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

（実施例1）窒素雰囲気下のグローブボックス中で、マレイン酸水素メチルトリエチルアンモニウム（MTEAM）及びビス（トリフロロメチルスルホニル）イミド酸リチウム（LiTFSI）をモル比9：1で混合し、約80℃に加熱熔融し、放冷後均一な液体である常温熔融塩を得た。この常温熔融塩を良く研磨したステンレス電極間に直径1cm、厚さ1mmのテフロン性スペーサーを介して挟み、密閉型導電率測定用セル、インピーダンスアナライザー及び恒温槽を用いて、周波数範囲5Hz~13MHz、温度範囲100~25℃でセルのインピーダンスを発振レベル500mVにてイオン伝導率を

測定し、図1に示した。30℃でのイオン伝導率は、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。このものは150日経過後もイオン伝導率は変化せず、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0011】（実施例2）実施例1において、MTEAM及びLiTFSIの混合モル比を8：2に変更した以外は同様にして常温熔融塩を得た時のイオン伝導率を図1に示した。尚、30℃でのイオン伝導率は、 $9.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。又、150日経過後のイオン伝導率は、ほとんど低下していなかった。

【0012】（比較例1）窒素雰囲気下のグローブボックス中で、安息香酸メチルトリエチルアンモニウム塩（MTEAB）、酢酸リチウム（LiOAc）及びLiTFSIをモル比7：2：1で混合し、約150℃に加熱熔融し、均一な液体を得た。これを予め冷却しておいたステンレス板を用いて急冷し、常温熔融塩を得た。この常温熔融塩のイオン伝導率の測定を温度範囲80~10℃とした以外は実施例1と同条件で実施し、図1に示した。尚、30℃でのイオン伝導率は、 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。このものの60日経過後のイオン伝導率は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0013】（比較例2）比較例1において、MTEAB、LiOAcおよびLiTFSIの混合モル比を8：1：1に変更した以外は同様にして常温熔融塩を得、そのイオン伝導率を図1に示した。尚、30℃でのイオン伝導率は、 $0.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。又、60日経過後のイオン伝導率は左程、低下していなかった。

【0014】

【発明の効果】本発明は腐食性がなく、常温にて熔融した状態を安定に保ち、且つ広い温度範囲を有し、特に低温域でも高いイオン伝導性を持つ電解質の性質を有する常温熔融塩が提供できるものである。該常温熔融塩を使用した電解コンデンサやリチウム二次電池等の電気化学的デバイスは、従来電解液を使用していた場合の溶媒の揮発等の長期信頼性の点での問題点や、従来知られていた常温熔融塩を使用した場合の腐食性の問題点を解決できる。

【0015】

【図面の簡単な説明】

【図1】常温熔融塩の温度とイオン伝導率の相関を示す図である。

【図1】

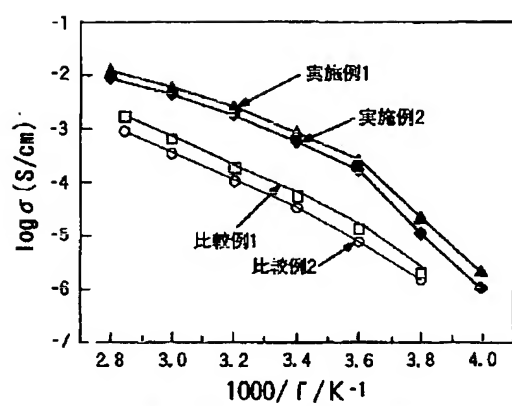


図1. 常温溶融塩のイオン導電率